

GEORGE HAMILTON LIMA DE OLIVEIRA

**DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA Á CORROSÃO POR PITE DO
AÇO UNS S 430000 NÃO SOLUBILIZADO E SOLUBILIZADO
PELOS MÉTODOS POTENCIODINÂMICO E POTENCIOSTÁTICO
E COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS**

Orientadora: Prof. Dr. Neusa Alonso-Falleiros

**São Paulo
2003**

Resumo

Neste trabalho foi estudada a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável ferrítico UNS S 43000 não solubilizado e solubilizado pelos métodos potenciodinâmico e potencioscópico em solução 3,5% NaCl. Os métodos foram comparados pelas suas principais características. Na primeira parte do trabalho foi utilizado o método potenciodinâmico. Com os resultados deste método foram obtidos os potenciais que foram aplicados no método potencioscópico. O menor potencial aplicado no método potencioscópico foi de -50 mV,ECS tanto no aço não solubilizado como no aço solubilizado, onde o aço não apresentou a formação de nenhum pite. No aço não solubilizado, no trecho de -40 a -10 mV,ECS ocorreram tanto pites instáveis como estáveis. E acima de 0 mV,ECS ocorreram apenas pites estáveis. Já no aço solubilizado não ocorreram pites instáveis, e houve formação de pite a partir do -30 mV,ECS. Os resultados do método potencioscópico foram analisados através de uma regressão linear para obter o potencial de nucleação de pite instável e estável. Constatou-se que o aço solubilizado possui menor resistência à corrosão por pite do que o aço não solubilizado devido a presença de regiões pobres em cromo

Palavras-chave: aço inoxidável ferrítico; corrosão por pite; métodos eletroquímicos; solubilização.

Sumário

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Revisão bibliográfica.....	1
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	5
2.1 Tratamento térmico.....	7
3 RESULTADOS.....	8
3.1 Caracterização do material.....	8
3.2 Resultados experimentais pelo método potenciodinâmico.....	12
3.3 Resultados experimentais pelo método potenciosfático.....	17
3.3.1 Para o aço não solubilizado.....	17
3.3.2 Para o aço solubilizado.....	24
4. DISCUSSÃO.....	29
4.1 Forma da curva no método potenciodinâmico.....	29
4.2 Forma da curva no método potenciosfático.....	29
4.3 Exame da morfologia da corrosão.....	30
4.4 Comparação entre os dois métodos.....	31
4.5 Comparação com outros aços.....	33
5 CONCLUSÕES.....	34
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - substituição de íons protetores por íons agressivos.....	2
Figura 2 - lixamento dos cantos para melhorar a aderência baquelite/áço.....	6
Figura 3 - perfil dos corpos de prova ensaiados.....	6
Figura 4 - esquema gráfico do Diagrama de Fases para o sistema Fe-Cr-C.....	7
Figura 5 - Micrografia da amostra do aço não solubilizado após ataque com a prática W por 40 s, aumento 200X.....	8
Figura 6 - Micrografia do aço solubilizado após o ataque com a prática W por 90s. Aumento de 50x.....	9
Figura 7 - Aço solubilizado, aumento 500x.....	10
Figura 8 - Gráfico do resultado do ensaio DL-EPR.....	11
Figura 9 - Curva média obtida a partir do levantamento de cinco curvas de polarização no aço não solubilizado.....	13
Figura 10 - Resultado da polarização cíclica no aço solubilizado.....	14
Figura 11 - Resultado da polarização cíclica no aço solubilizado.....	15
Figura 12 - Resultado da polarização cíclica no aço solubilizado.....	15
Figura 13 - Resultado da polarização cíclica no aço solubilizado.....	16
Figura 14 - Curvas esquemáticas para o método potencioscópico.....	18
Figura 15 - Resultado no potencial -50mV,ECS.....	19
Figura 16 - Resultado no potencial -40mV,ECS.....	20
Figura 17 - Resultado no potencial -10mV, ECS.....	20
Figura 18 - Resultados obtidos com o do método Potencioscópico em potenciais altos.....	21
Figura 19 - Gráfico $E_{ap}=f(1/t)$, para tempo de incubação de pites estáveis.....	23
Figura 20 - Resultado no potencial - 50 mV, ECS.....	25
Figura 21 - Resultado no potencial - 40 mV, ECS.....	25
Figura 22 - Resultados nos potenciais de -30 a 50mV, ECS.....	26
Figura 23 - Gráfico Potencial aplicado vs o inverso do tempo de incubação.....	27
Figura 24 - Aspecto da superfície após ensaio potenciodinâmico no aço não solubilizado. Aumento: 200x.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - composição química da chapa e especificação do UNS S 43000.....	5
Tabela 2 - Resultados dos ensaios DL-EPR.....	11
Tabela 3 - Resultados das medidas experimentais para o aço não solubilizado....	14
Tabela 4 - resultados das medidas experimentais para o aço solubilizado.....	17
Tabela 5 - Tempos de incubação de pites instáveis e estáveis.....	22
Tabela 6 - Análise matemática dos tempos de incubação para pites estáveis.....	24
Tabela 7 - Tempos de incubação de pites estáveis.....	27
Tabela 8 - Análise matemática dos tempos de incubação para pites estáveis.....	28
Tabela 9 - Valores encontrados pelos dois métodos potenciodinâmico (PD) e potenciotáctico (PS) para o aço não solubilizado.....	31
Tabela 10 - Valores encontrados pelos dois métodos potenciodinâmico (PD) e potenciotáctico (PS) para o aço solubilizado.....	32
Tabela 11 - Valores dos Enp, Epp e Ecorr dos aços austeníticos e do aço ferrítico pelo método potenciodinâmico.....	33

1. Introdução

A fim de melhor entendimento sobre a corrosão por pite, é feita uma breve revisão bibliográfica.

1.1 Revisão Bibliográfica

Pite é um tipo de corrosão localizada de natureza eletroquímica, isto é, de maneira simplificada quando uma liga ou um metal está em contato com uma solução que contém íons cloretos⁽¹⁾ (ou outros haletos) o metal sofre um ataque formando cavidades em sua superfície. Estas cavidades iniciam-se através de um núcleo de tamanho de dois ou três átomos⁽²⁾ e dependendo de alguns fatores podem aumentar e comprometer toda a estrutura.

Cinética da corrosão por pite

A cinética da corrosão por pite é formada por duas etapas: nucleação e crescimento:

- Nucleação: em potenciais próximos ao potencial de corrosão o aço inoxidável tende a formar uma camada passiva impermeável, porém com o aumento de potencial elétrico do material o halecto adsorve preferencialmente nas regiões de defeitos da camada passiva. Desse modo, elementos presentes na película como OH^- e H^+ são substituídos por haletos (fig1). A adsorção do halecto na película aumenta a capacidade da camada de conduzir cargas elétricas o que a tornar mais condutora⁽³⁾. Desta forma, este filme torna-se capaz de suportar maiores densidades de corrente, além de ocorrer remoção de cátions do material (eq1). Quando o tamanho da região na interface película/solução atinge um valor crítico, o pite ocorre.

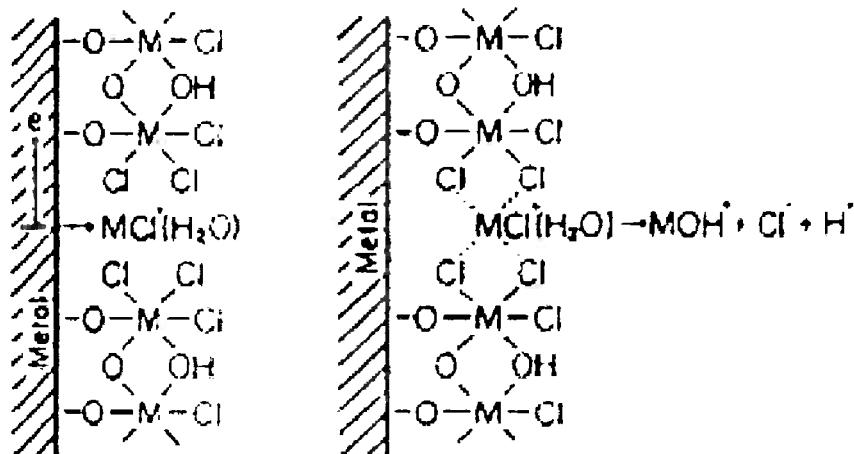
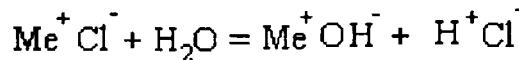


fig1: substituição de íons protetores por íons agressivos.¹



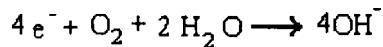
eq1: quebra da camada passiva e solubilização do íon de metal na solução

- crescimento : após a nucleação do pite (quebra da camada passiva) o metal fica em contato com a solução de caráter ácido⁽⁴⁾ (eq1). No pH baixo e potencial aplicado o metal se oxida segundo a equação 2 e os elétrons formados são consumidos na vizinhança do pite em reação de redução tais como a redução o oxigênio (eq.3) formando OH⁻. O íon metálico (carga positiva) formado atraí o haleto (carga negativa) da solução, abaixando o pH mais ainda e consumindo cada vez mais o metal presente na liga (eq2), tornando o crescimento do pite autocatalítico .



eq 2: oxidação do metal presente na liga

SZKALARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals, p 382. Houston: NACE, 1986.¹



eq 3: consumo do elétrons produzidos pela oxidação do metal

Potencial de pite

A melhor definição de potencial de pite é: o valor limite de potencial para ocorrer a corrosão por pite⁽⁵⁾. A medida do potencial de pite depende de diversos fatores tais como: acabamento superficial, composição do eletrólito, método utilizado, etc. Costuma-se definir dois tipos de potenciais de pite: a) potencial de proteção ou passivação (E_{pp}), onde abaixo deste valor nenhum pite é formado ou propagado; b) potencial de nucleação (E_{np}), onde acima deste pites são formados.

Neste projeto são utilizados dois métodos eletroquímicos para medição do potencial de pite (E_{np}): o método potenciodinâmico e o método potencioscópico.

Método potenciodinâmico

Pelo método potenciodinâmico, o potencial aplicado varia continuamente no sentido anódico (velocidade de varredura do potencial) a partir do potencial de corrosão. O potencial de nucleação é determinado no momento em que a densidade de corrente sofre um aumento brusco em relação ao potencial aplicado. Ao atingir um certo valor de densidade de corrente, o potencial é revertido, nas mesmas condições de velocidade de varredura. Quando o pite (ou pites) nucleados na primeira etapa torna-se passivo (densidade de corrente nula), tem-se o potencial de passivação.

Apesar deste método ser rápido ele possui muitas variáveis que devem ser levadas em consideração, tais como:

- Velocidade de varredura: o valor verificado para o potencial de pite é maior quanto maior for a velocidade de varredura, porém, há experimentos que

afirmam o inverso⁽⁶⁾. Este comportamento depende do metal ou liga que se está estudando.

- Condição superficial: um corpo de prova que contém defeitos superficiais terá maior probabilidade de nuclear um pite.
- Tempo de imersão: o potencial de pite aumenta com o tempo de imersão da amostra na solução antes do início da polarização.
- Corpo de prova: o tipo de corpo de prova influencia os resultados eletroquímicos pelo fato de haver possibilidade de corrosão em fresta na interface corpo de prova/dispositivo de montagem.

Método potencioscópico

Por este método é possível determinar o potencial de nucleação e o potencial de passivação e os tempos de incubação dos pites em cada potencial. O método consiste em aplicar um potencial constante no corpo de prova, e estudar a densidade de corrente (i) em função do tempo (t). Se a densidade de corrente aumentar continuamente significa que houve nucleação de pite e, portanto o potencial aplicado é maior do que o potencial de pite. Além disso, este método permite estudar a ocorrência de pites instáveis⁽⁷⁾ através da forma da curva (i vs t) obtida.

2. Materiais e Métodos

O material disponível para pesquisa era uma chapa de dimensão 300x300x2 mm³. Esta chapa foi cortada utilizando uma guilhotina em amostras de dimensões finais de 15x10x2 mm³. Como o acabamento superficial da chapa original era muito bom (polido) apenas a aresta de 10 mm foi lixada até lixa #600 (fig.2), para que melhore a aderência baquelite/aço. Embutiu-se o corpo de prova em baquelite a quente numa pressão de cerca de 170 MPa durante 20-25 min. A área exposta foi a de 15mm x 2mm. Como a resistência à corrosão é uma propriedade anisotrópica ⁽⁸⁾, foi tomado o cuidado para que todos os corpos de prova fossem embutidos na mesma direção de deformação, para não haver diferença na medição dos potenciais de pite. Para obter um controle da camada passiva, os corpos de prova foram lixados nas lixas: #180, #220, #380 e #600. E imediatamente antes do início da experiência o corpo de prova foi novamente lixado na lixa #600. A composição química da chapa e a especificação do aço ferrítico UNS S 43000 ⁽⁹⁾ estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: composição química da chapa e especificação do UNS S 43000 ⁽⁹⁾

Elemento	Chapa	UNS S 43000 ⁽⁹⁾	Elemento	Chapa	UNS S 43000 ⁽⁹⁾
C	0,047	max 0.12	S	0,002	max 0.03
Mn	0,35	max 1.00	Cr	16,24	16.00-18.00
Si	0,40	max 1.00	Ni	0,24	
P	0,027	max 0.04	Ti	0,002	
Nb	0,004		N ₂	0,030	

Obs.: Amostra e análise química fornecidas pela Acesita.

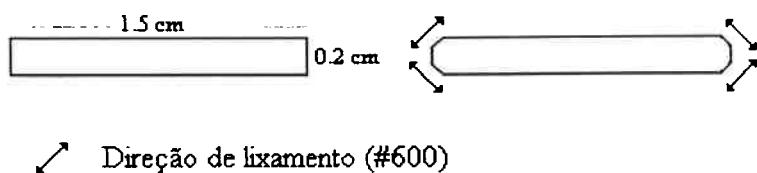


fig 2: lixamento dos cantos para melhorar a aderência baquelite/aço

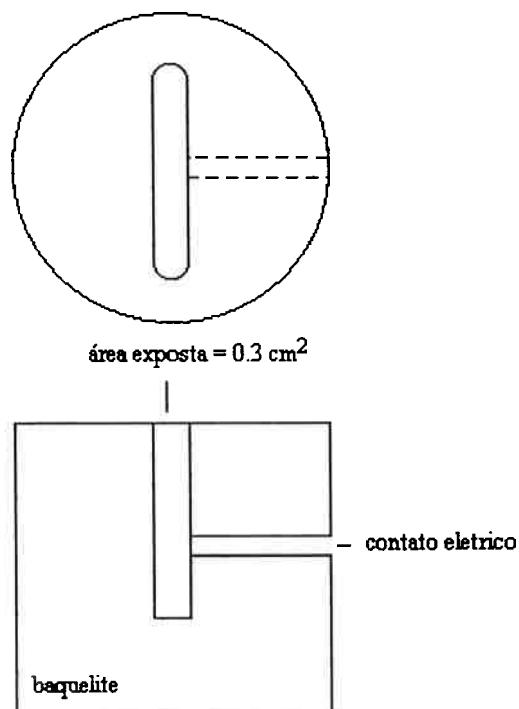


fig 3: perfil dos corpos de prova ensaiados

Na experiência foi utilizado um potencioscômetro PAR 273, um eletrodo de calomelano saturado (ECS), um contra-eletrodo de platina e a solução de 3,5% NaCl à temperatura ambiente (25 ± 2 °C).

Na primeira parte deste trabalho, o material foi ensaiado através do método potenciodinâmico cíclico (análogo ao potenciodinâmico, porém estuda a formação de pite e a sua passivação, através da reversão do potencial ao ser atingida uma dada densidade de corrente). Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: 300s de tempo de imersão em solução de 3,5% NaCl; velocidade de varredura,

1mV/s; potencial inicial aplicado igual ao potencial de corrosão; densidade de corrente de reverso 10^{-3} A/cm², potencial final igual ao potencial de corrosão.

Na segunda parte deste trabalho, o material foi ensaiado pelo método potencioscópico. Os potenciais aplicados no método potencioscópico foram escolhidos a partir das curvas obtidas pelo método potenciodinâmico. O corpo de prova foi submetido na seguinte condição: 300s de tempo de imersão em solução de 3,5% NaCl.

2.1 Tratamento térmico

O aço foi levado ao forno já cortado nas dimensões 15x10x2 mm³, e foi submetido a uma temperatura de 1200 °C por 20 min numa atmosfera de argônio. O material foi resfriado em água (fig 4). Os resultados do tratamento térmico estão discutidos no item 3.1

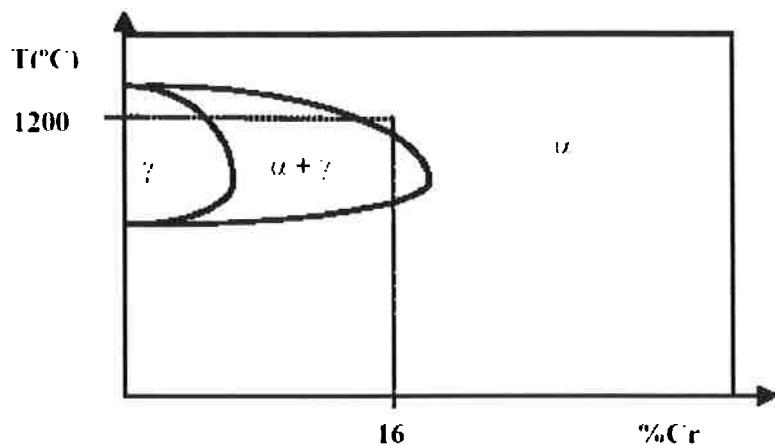


fig 4: Esquema gráfico do Diagrama de Fases para o sistema Fe-Cr-C.

3. Resultados

3.1 Caracterização do material

Com objetivo de caracterizar a microestrutura do material em estudo tanto antes e depois do tratamento térmico, realizou-se dois tipos de exames metalográficos:

1-Atacou-se segundo a prática W da norma ASTM A763 o aço nas duas situações, que consta de um ataque eletrolítico em 10% ácido oxálico por 90 s sob uma densidade de corrente de 1 A/cm^2 . Porém com este tempo de ataque o material não solubilizado ficou muito atacado, escondendo detalhes da microestrutura. Desse modo, repetiu-se o procedimento para 40s, já para a amostra solubilizada realizou-se o ataque em 90s obtendo-se os resultados mostrados nas Figura 5, 6 e 7. Este ataque com ácido oxálico dissolve fases ricas em cromo.

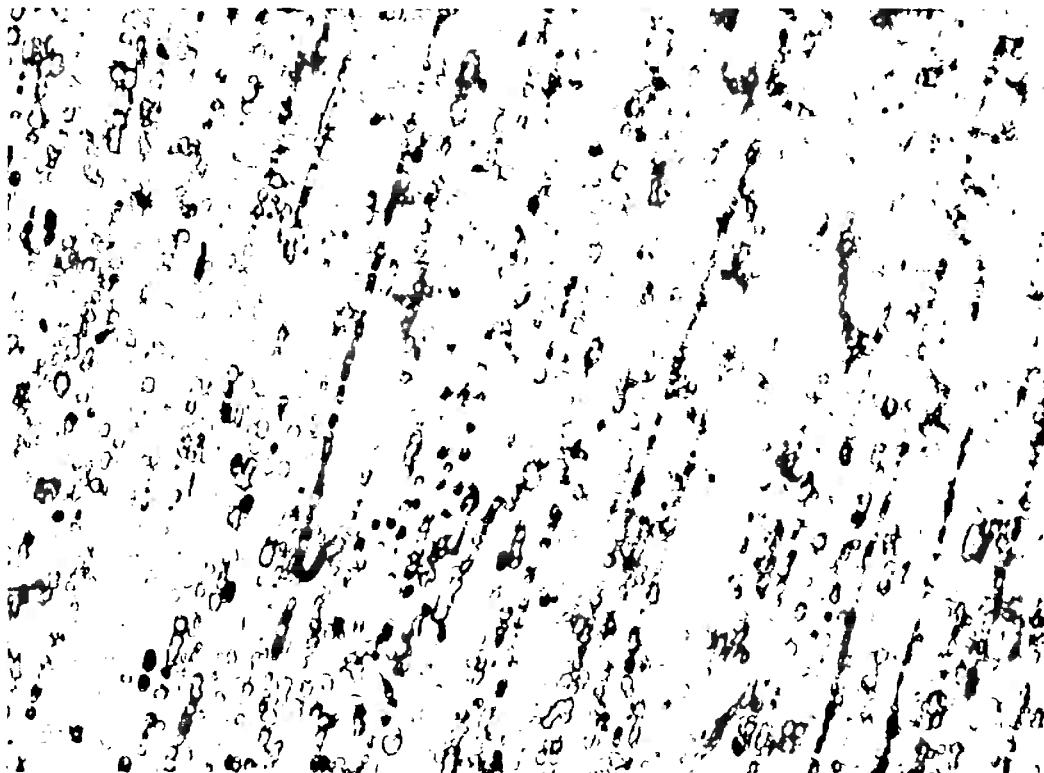


Fig 5: Micrografia da amostra do aço não solubilizado após ataque com a pratica W por 40 s, aumento 200X. Nota-se que na matriz ferrítica há uma forte dispersão de precipitados de cromo (carbonetos de cromo) que inclusive indicam a direção de laminação da chapa.

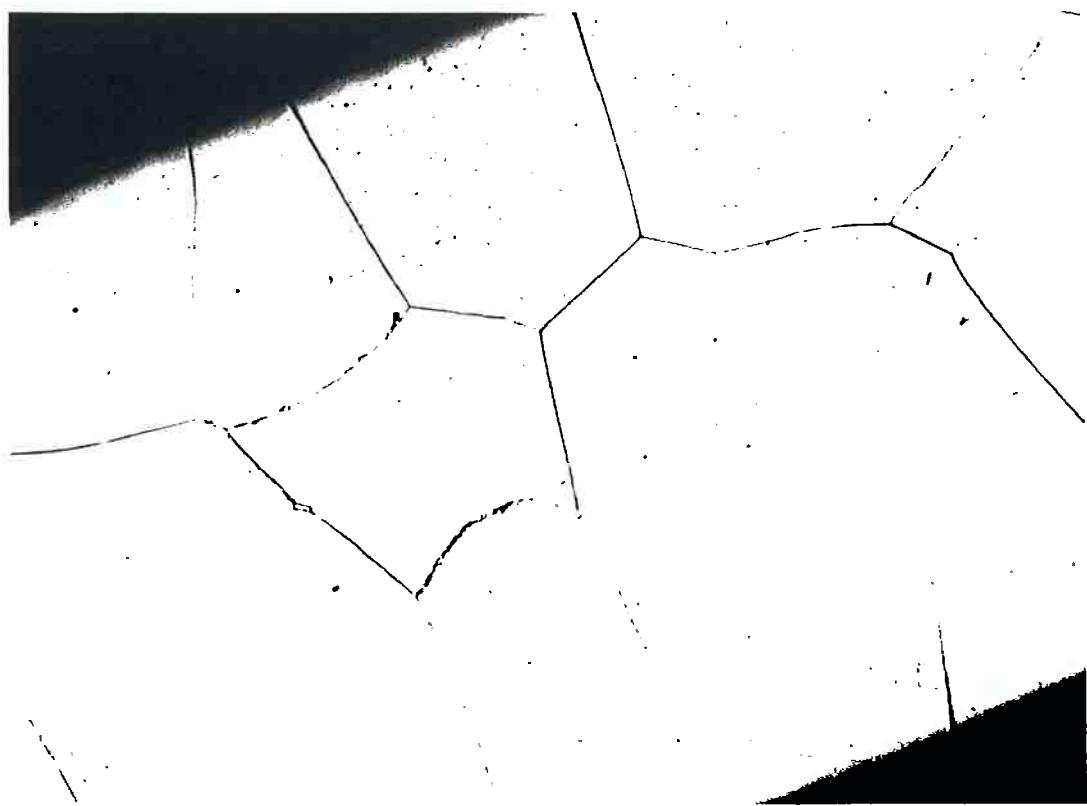


fig 6: micrografia do aço solubilizado após o ataque com a prática W por 90s. Aumento de 50x. Nota-se que o ataque ocorreu nos contornos de grão. Após o tratamento térmico ocorreu o crescimento dos grãos, sendo que alguns grãos chegam a ter o menos tamanho que a espessura da chapa.

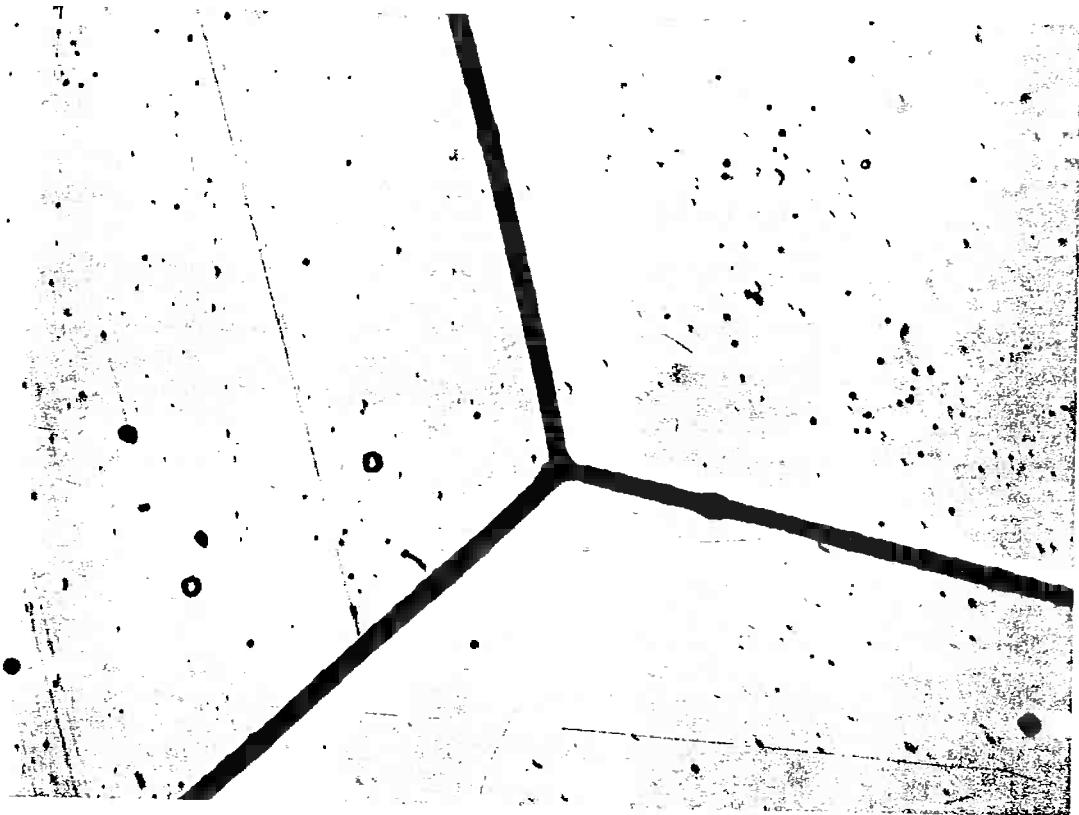


fig 7: Aço solubilizado, aumento 500x. É observado o forte ataque nos contornos de grãos, após o ataque os contornos tem o aspecto de valetas.

No aço não solubilizado não há uma região preferencial de ataque devido a uma forte dispersão de precipitados de cromo no aço (fig 5). Já para o aço solubilizado o ataque ocorre preferencialmente nos contornos de grão onde ocorre a precipitação dos carbonetos de cromo.

2- O aço solubilizado foi submetido ao ensaio DL-EPR (Electrochemical Potenkinetic Reactivation in the DoubleLoop version) com a finalidade de caracterizar o grau de sensitização depois do tratamento térmico. O ensaio DL-EPR é uma polarização cíclica utilizando uma solução de H_2SO_4 , onde o aço é polarizado até 500 mV, ECS numa velocidade de varredura de 1,67 mV/s. Durante a polarização anódica, o material sai do seu estado passivo no potencial inicial e começa a corroer e com o aumento do potencial ele volta para o seu estado passivo,

nesta etapa é detectado um pico de densidade de corrente, I_a . A polarização catódica vai de 500 mV,ECS até o seu potencial inicial, durante a corrosão do material na polarização catódica é detectado um pico de densidade de corrente, I_r . O grau de sensitização é medido através da razão entre $\frac{I_r}{I_a}$, que esta mostrado na tabela 2.

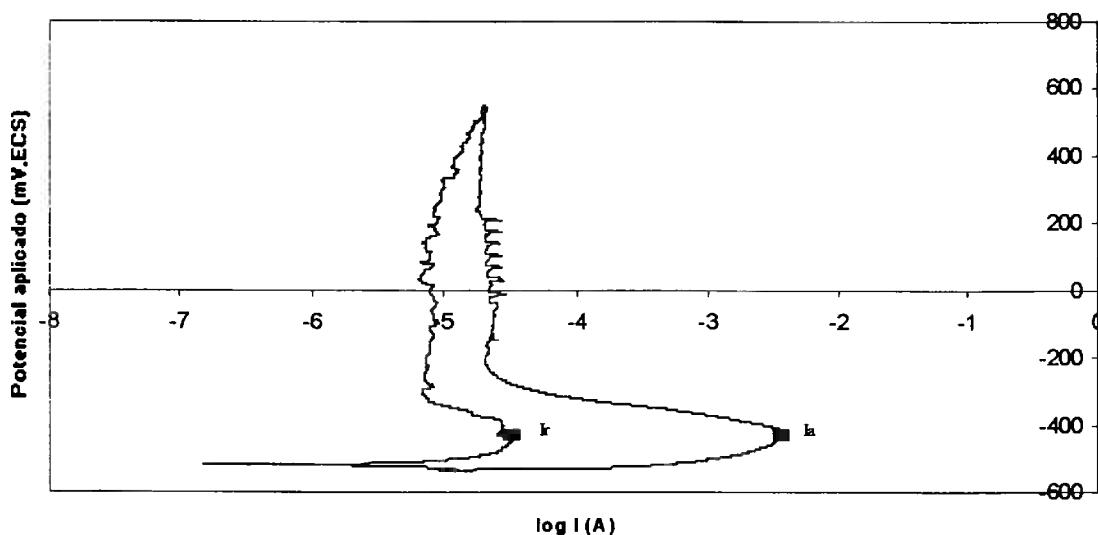


fig 8: gráfico do resultado do ensaio DL-EPR, onde estão marcados as duas correntes de interesse, I_a e I_r .

Tabela 2: Resultados dos ensaios DL-EPR

	I_a	I_r	I_r/I_a	$(I_a/I_r) \pm \sigma^2$
1	$3,39 \times 10^{-3}$	$3,02 \times 10^{-5}$	$8,91 \times 10^{-3}$	
2	$2,95 \times 10^{-3}$	$8,13 \times 10^{-6}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$(5,22 \pm 3,26) \times 10^{-3}$
3	$2,45 \times 10^{-3}$	$9,77 \times 10^{-6}$	$3,98 \times 10^{-3}$	

Este resultado junto com a prática W mostra que o material apresenta carbonetos de cromo precipitados nos contorno de grão e regiões pobres em cromo, onde acontecerá o ataque preferencialmente.

3.2 Resultados Experimentais pelo método potenciodinâmico

No aço não solubilizado foram feitos cinco ensaios pelo método potenciodinâmico. A partir das curvas obtidas foi construída uma curva média onde para cada valor de potencial aplicado foi calculada a média da densidade de corrente. O resultado está apresentado na figura 9. Nesta figura estão assinalados quatro potenciais importantes.

- E_{corr} : potencial de eletrodo estabelecido após a imersão do corpo de prova na solução, todos os experimentos tiveram início no potencial de corrosão.
- Epp1 e Epp2: são indicados dois potenciais de proteção, pois Baboian⁽¹⁰⁾ indica o Epp1 e Pulino⁽¹¹⁾ indica o Epp2. O Epp1 é tomado para o potencial em que a densidade de corrente é nula e o Epp2 é tomado no cruzamento da reversão com o trecho passivo. O crescimento só pára quando o potencial aplicado for menor que Epp1 ou Epp2.
- Enp: o potencial de nucleação do pite foi tomado quando a densidade de corrente cresce continuamente. O aumento da densidade de corrente significa que pelo menos um pite foi nucleado e está ativo.

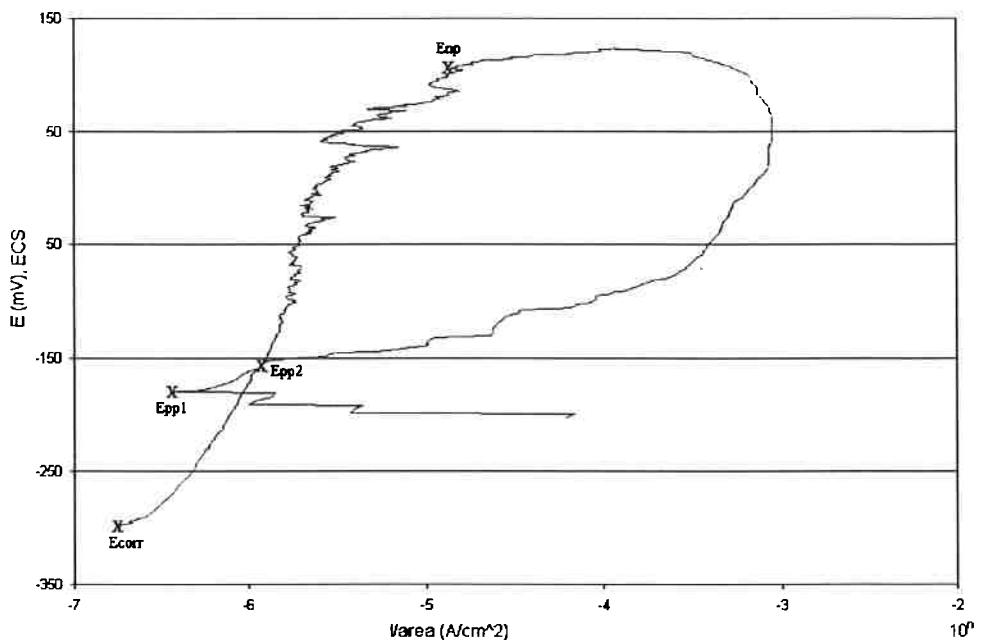


fig. 9:Curva média obtida a partir do levantamento de cinco curvas de polarização no aço não solubilizado

A partir das curvas obtidas pelo método potenciodinâmico cíclico foram obtidos os valores de E_{corr} , E_{np} , E_{pp1} e E_{pp2} , que estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: resultados das medidas experimentais para o aço não solubilizado, todos os valores estão em mV, ECS.

	E_{corr}	E_{pp1}	E_{pp2}	E_{np}
1	-302	-261	-197	133
2	-234	-136	-102	62
3	-315	-206	-75	119
4	-320	-295	-265	108
5	-326	-237	-206	71
Média	-300 ± 38	-277 ± 60	-169 ± 78	99 ± 31

Já para o aço solubilizado, foram feitos dez ensaios pelo método potenciodinâmico, nas figuras estão representados quatro das dez curvas obtidas.

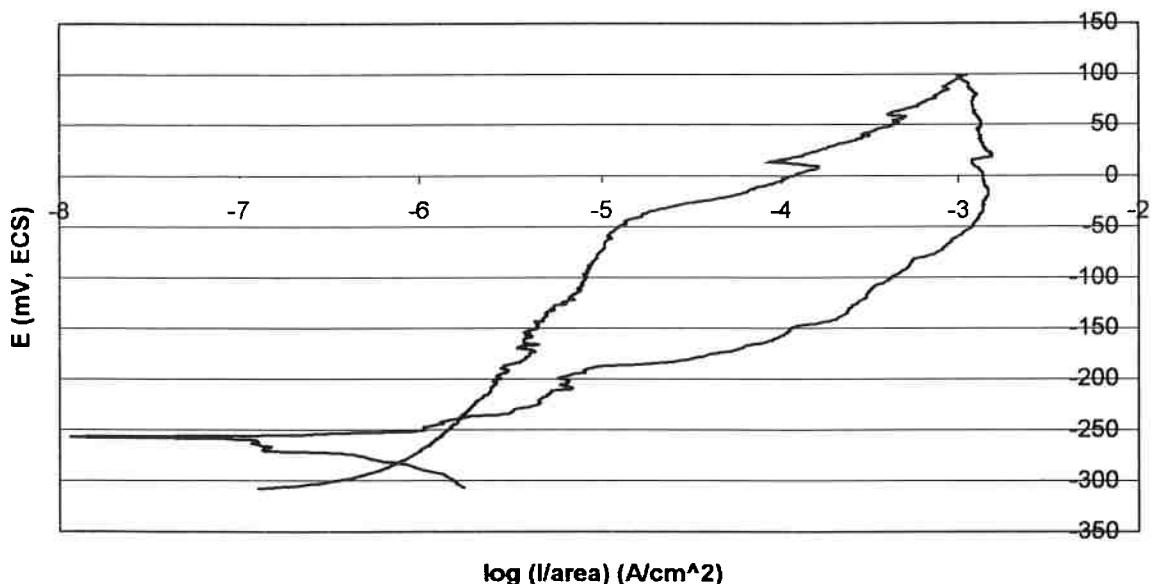


fig 10: resultado da polarização cíclica no aço solubilizado

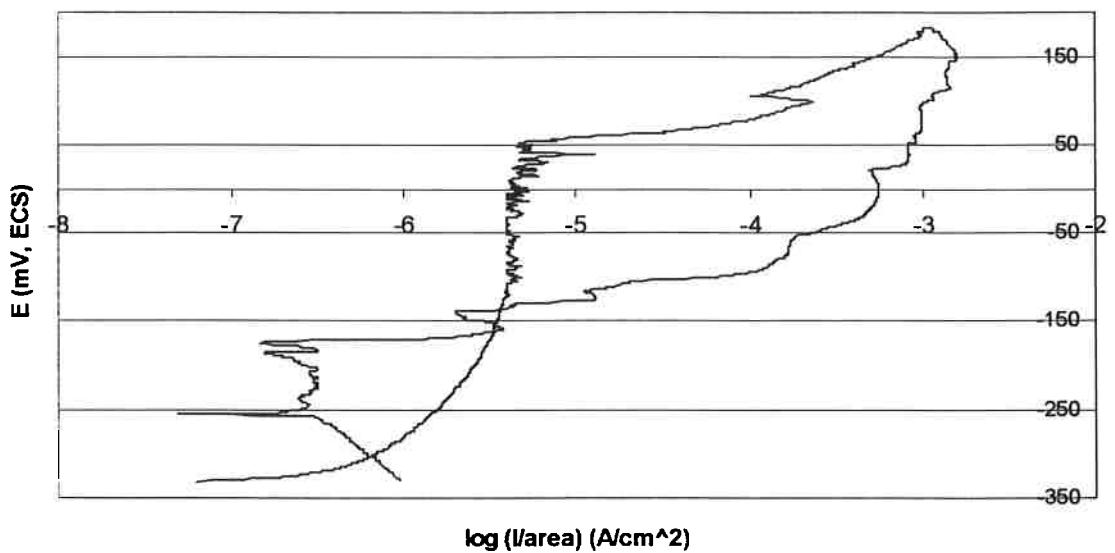


fig 11: resultado da polarização cíclica no aço solubilizado

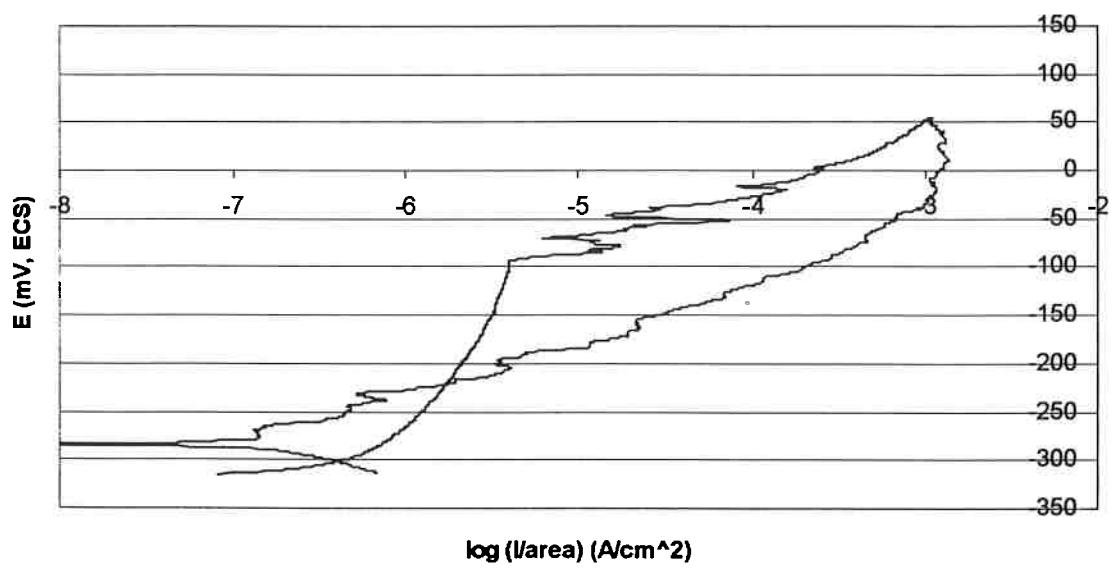


fig 12: resultado da polarização cíclica no aço solubilizado

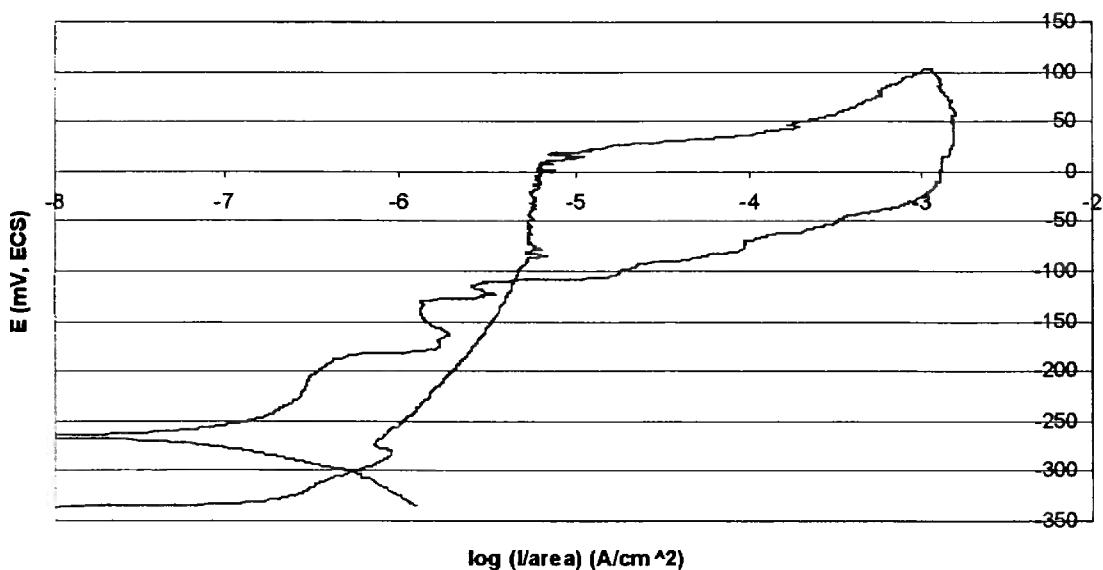


fig 13 : resultado da polarização cíclica no aço solubilizado

No aço solubilizado é notado uma grande diferença na forma da curva e dos valores de potenciais obtidos pelo método potenciodinâmico. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: resultados das medidas experimentais para o aço solubilizado, todos os valores estão em mV, ECS.

	E_{corr}	E_{pp1}	E_{pp2}	E_{np}
1	-315	-285	-223	-91
2	-320	-315	-220	-120
3	-326	-266	-103	18
4	-332	-256	-137	53
5	-308	-257	-240	-35
6	-309	-309	-309	2
7	-363	-296	-214	-140
8	-301	-280	-195	-50
9	-350	-300	-220	10
10	-320	-250	-210	-80
Média	-324 ± 19	-281 ± 23	-207 ± 56	-43 ± 64

3.3 Resultados Experimentais pelo método potencioscótico

3.3.1 Para o aço não solubilizado

Através do método potencioscótico obtém-se curvas $i \times t$, que podem ser representadas esquematicamente por uma das curvas E_1 , E_2 ou E_3 da figura 14. Onde a curva E_1 representa uma curva $i \times t$ em que o potencial aplicado passiva o corpo de prova na solução, ou seja, não há reações expressivas na interface mesmo que o corpo de prova fique durante muito tempo na solução (no presente trabalho: $t > 10^3$ s). A curva E_2 representa um potencial em que ocorrem os pites instáveis. E

a curva E_3 representa um potencial onde ocorrem pites estáveis sem que ocorram pites instáveis. Neste método pode-se medir os tempo de incubação (t) tanto de pites instáveis como estáveis para cada potencial aplicado (E_{ap}). Os tempos de incubação estão representados na figura 14 como: t_1 para tempo de incubação de pites instáveis e t_2 e t_3 para tempo de incubação de pites estáveis. O objetivo é plotar uma curva $E_{ap} \times 1/t$ para extrapolar o potencial onde o tempo de incubação é muito alto afim de descobrir qual será o potencial onde não ocorrerá pite ($t = \infty$).

Curvas esquematicas obtidas pelo método potenciosstático

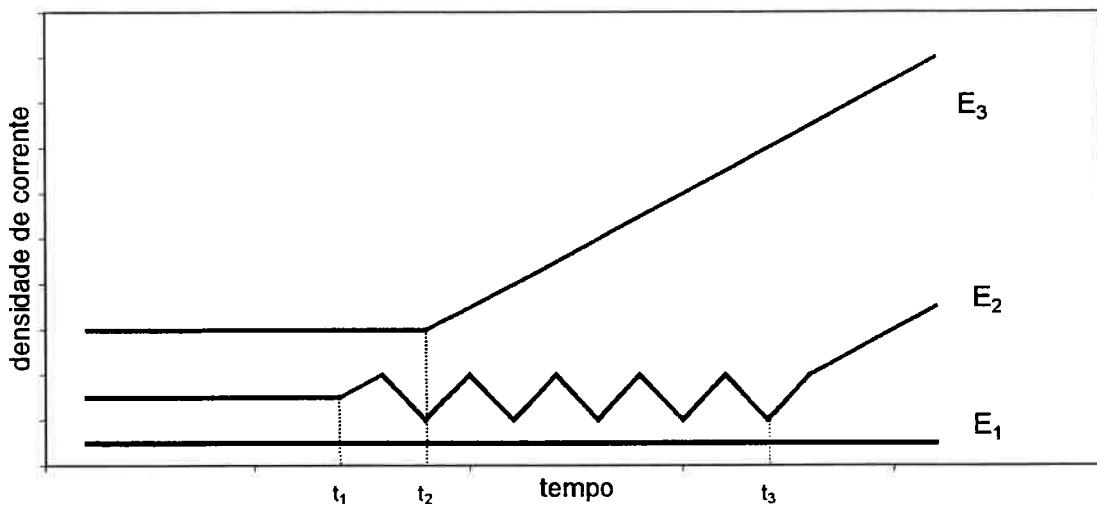


Fig. 14: Curvas esquemáticas para o método potenciosstático. Para cada potencial aplicado pode resultar em um tipo de curva (E_1 , E_2 ou E_3).

Pelo método potenciosstático foram feitas medidas acima do potencial -50 mV, ECS. Estes valores foram escolhidos devido à forma da curva de polarização obtida pelo método potenciodinâmico (fig 9). Nota-se, na figura 9, que a partir de cerca de -50 mV,ECS termina o trecho mais estável da densidade de corrente passiva e, inicia-se um trecho de oscilação crescente, que é uma indicação de pites instáveis. Os resultados estão plotados nos gráficos das figuras de 15 a 18:

No potencial de -50 mV,ECS (figura 15), observa-se a passivação do aço na solução. Nesta condição o aço pode ficar na solução durante tempos muito longos

sem que tenha ocorrência de pites instáveis ou estáveis. Após o ensaio neste potencial, o corpo de prova foi observado ao microscópio óptico e não foi visto nenhum pite.

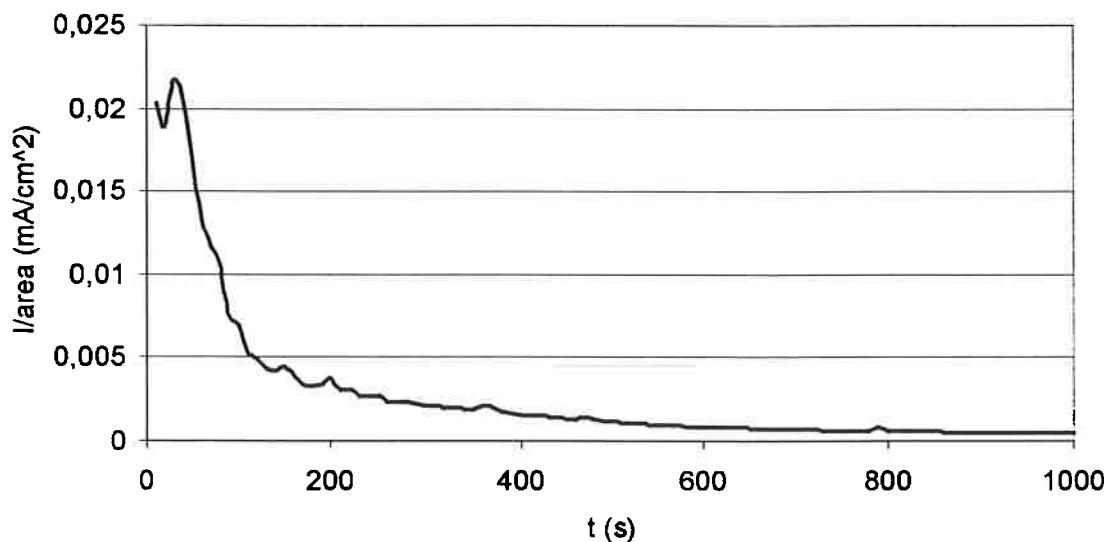


Fig 15: Resultado no potencial -50mV,ECS

Já para potenciais entre -40 a -10 mV,ECS o comportamento foi outro . As figuras 16 e 17 apresentam os resultados para -40 e -10 mV,ECS. Nota-se, nos dois casos, uma forte oscilação de i , que é a indicação de pites instáveis, seguida de um crescimento continuo da densidade de corrente o que indica a formação de pelo menos um pite estável.

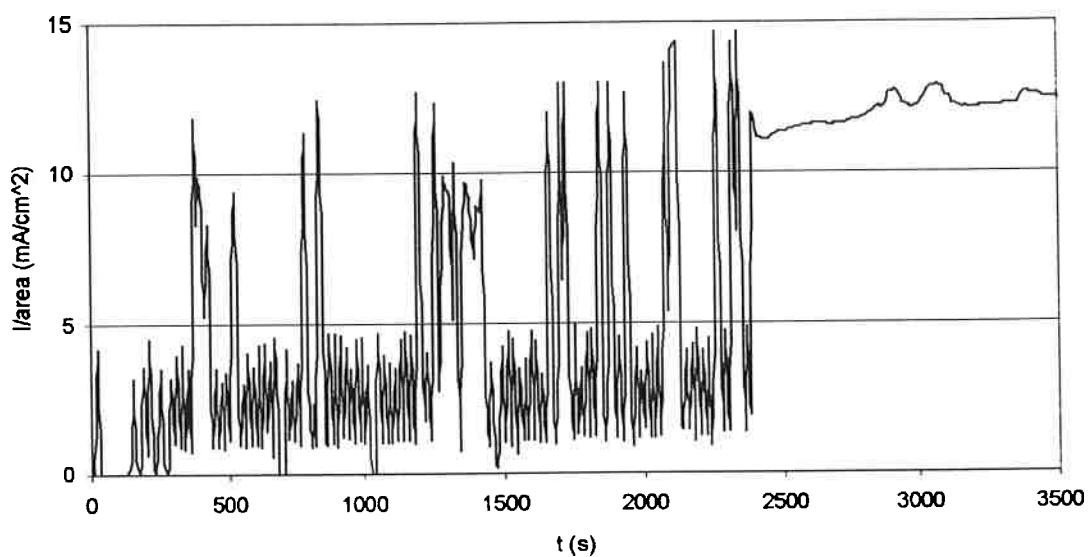


Fig 16: Resultado no potencial -40mV,ECS

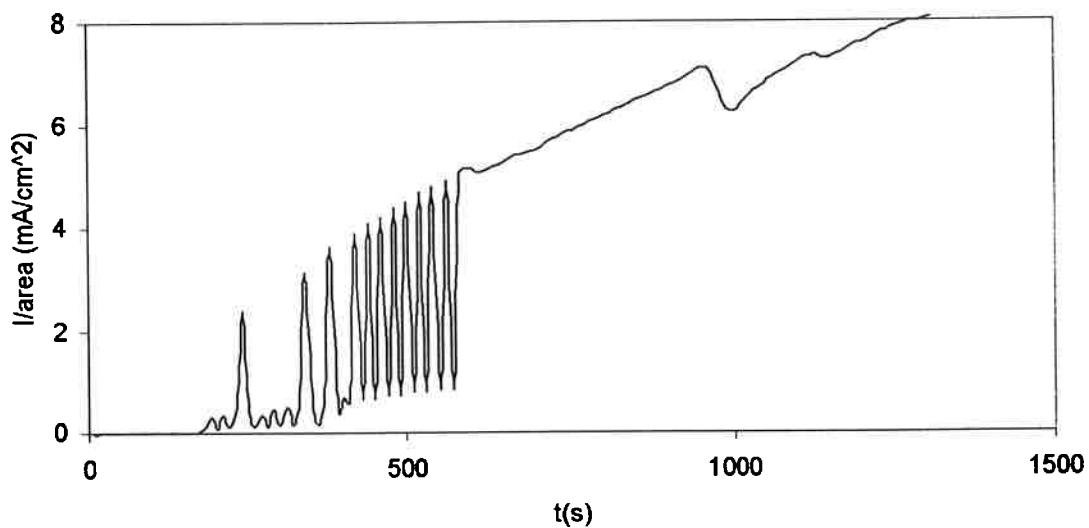


Fig 17: Resultado no potencial -10mV, ECS

Para os potenciais de 0 a 250 mV,ECS observa-se pela figura 18 que a formação de pites estáveis ocorre prontamente, inclusive sem permitir a observação do tempo de incubação do pite. Com exceção dos potenciais 0 e 60 mV,ECS. Fica evidenciado neste gráfico que com o aumento do potencial a cinética de nucleação e crescimento do pite ficam muito favorecidos.

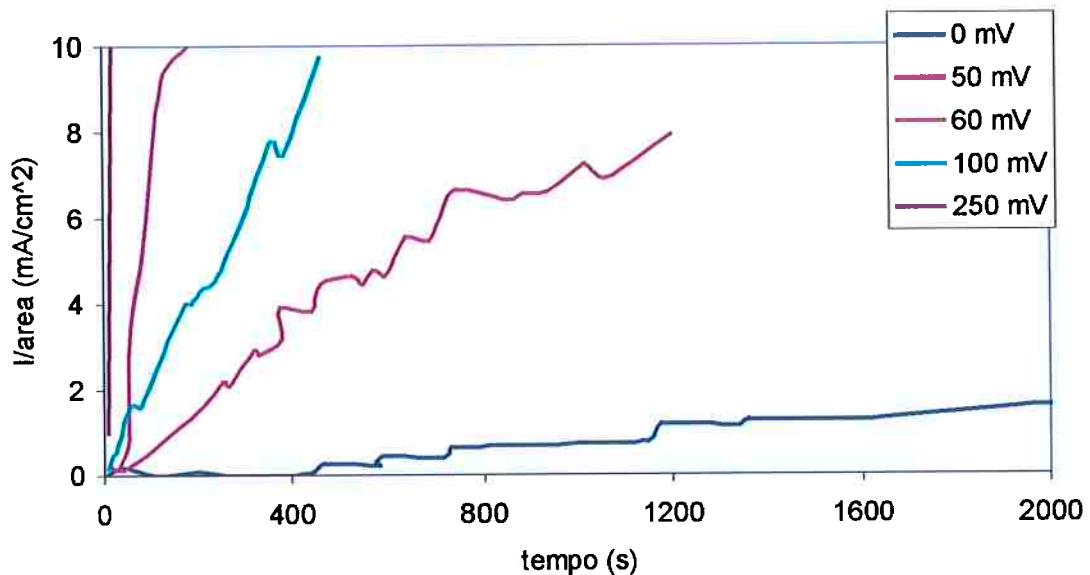


Fig 18: Resultados obtidos com o do método Potenciostático em potenciais altos.

Com estas curvas foram encontrados os tempos de incubação de pite (tempo que é necessário o aço ficar na solução para que possa ocorrer o pite) para a ocorrência de pites instáveis e estáveis para cada potencial aplicado. Os resultados estão na tabela 5.

Tabela 5: Tempos de incubação de pites instáveis e estáveis.

Potencial Aplicado (mV)	Tempo de incubação para pites instáveis (s)	Tempo de incubação para pites estáveis (s)
60	Não há ocorrência	8
50	Não há ocorrência	41
0	Não há ocorrência	309
-10	187	587
-40	113	2390

A partir destes dados é possível determinar o potencial de nucleação de pite instável e estável. Para isso plota-se num gráfico (figura 19) o inverso do tempo de incubação em função do potencial aplicado. No entanto, não foi possível determinar o potencial de pite instável, devido a poucos valores de tempo de incubação que puderam ser obtidos (tabela 5). Por tal motivo a análise foi realizada apenas para o potencial de pite estável. Após a construção do gráfico do potencial aplicado em função do inverso do tempo de incubação procurou-se uma função que melhor se adequasse ao conjunto de pontos. Num tempo de incubação muito alto ou infinito ($1/t = 0$) é determinado o potencial de nucleação de pite estáveis.

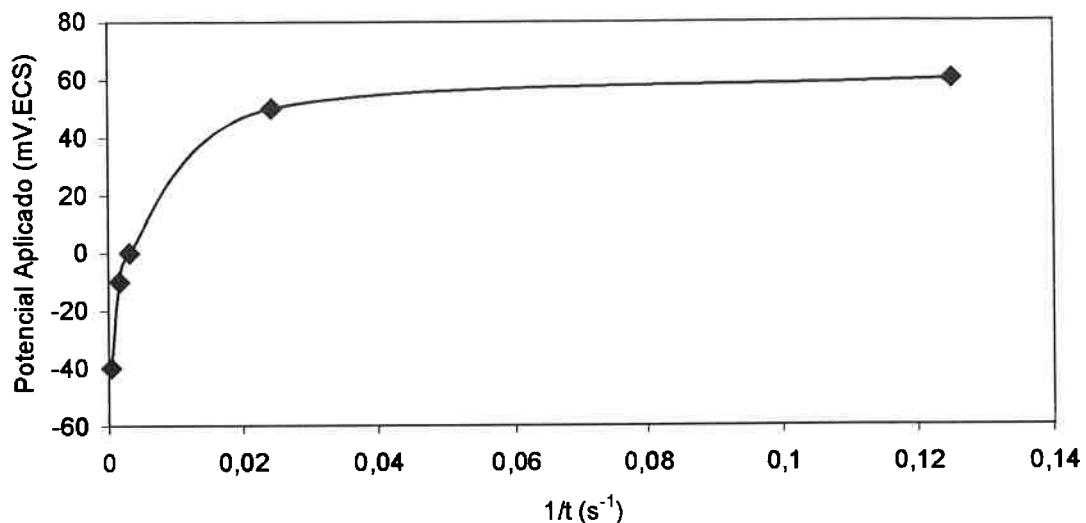


fig. 19: gráfico $E_{ap}=f(1/t)$, para tempo de incubação de pites estáveis

Como descrito anteriormente, deseja-se obter uma função que tem uma boa correlação com o conjunto de pontos do gráfico da figura 19. É visível que os pontos possuem uma variação logarítmica, porém como a função logarítmica não possui domínio em $1/t=0$, logo se estudou outras funções, que estão descritas na tabela 6.

Tabela 6: Análise matemática dos tempos de incubação para pites estáveis.

Método	Função	R ²	Enp teórico (mV,ECS)
Regressão linear em todo o intervalo	Eap = 596,71*(1/t) - 6,468	0,5755	- 6,468
Regressão linear no intervalo [-40,0]	Eap = 13952*(1/t) - 41,585	0,8940	- 41,585
Regressão linear no intervalo [0,60]	Eap = 368,94*(1/t) + 7,897	0,5575	7,897
Aproximação logarítmica, e $1/t = 10^{-5}$	Eap=43,39*log(1/t)+106,54	0,9688	-73,81

3.3.2 Para o aço solubilizado

No aço solubilizado, caso fosse aplicado o mesmo critério de escolha dos potenciais que foi usado no aço não solubilizado deveria escolher um intervalo entre -150 a -43 mV,ECS, que são respectivamente o potencial onde começa aparecer oscilação da densidade de corrente em alguns resultados (fig 11 e 13) e o potencial de nucleação (tabela 4), porém ao aplicar o potencial de -50 mV,ECS (fig 20) no método potencioscópico, o aço já apresentava um comportamento de passivação. Logo o material foi ensaiado num intervalo de -50 a 50 mV,ECS .

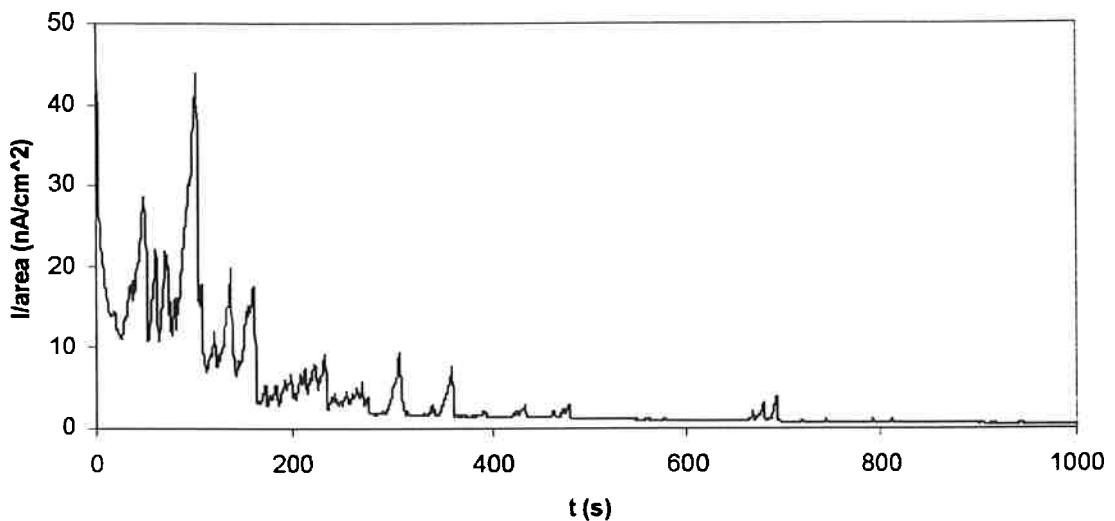


fig 20: Resultado no potencial – 50 mV, ECS

No potencial de -40 mV,ECS (fig 21) já é observado um crescimento de i , porém numa escala muito baixa (nA/cm^2) e após o ensaio não foi detectado nenhum pite formado.

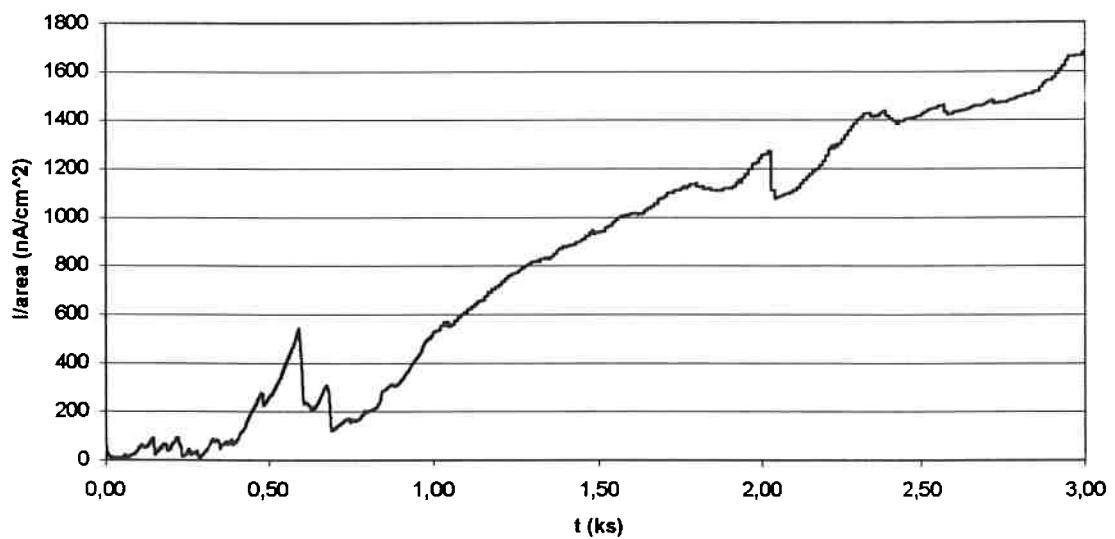


fig 21: Resultado no potencial – 40 mV, ECS

A partir de -30mV , ECS (fig 22), observa-se um crescimento de i , indicando que foi nucleado pelo menos um pite. Nestes resultados não é observada uma forte oscilação da densidade de corrente, o que permite concluir que não há pites instáveis no aço solubilizado.

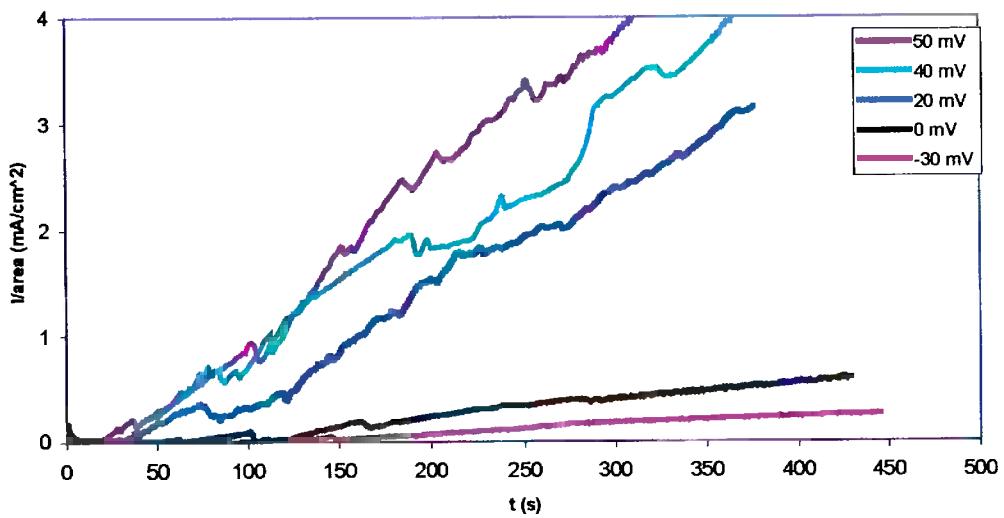


fig 22 :resultados nos potenciais de -30 a 50mV , ECS

A partir dos resultados de -30 à 50 mV , ECS se obteve o tempo de incubação (tabela 7), e fez-se a analise matemática, descrita no item 3.3.1, para encontrar o potencial de nucleação de pites estáveis no aço solubilizado.

Tabela 7: Tempos de incubação de pites estáveis.

Potencial Aplicado (mV,ECS)	Tempo de incubação para pites estáveis (s)
50	40
40	45
20	70
10	90
0	100
-30	150

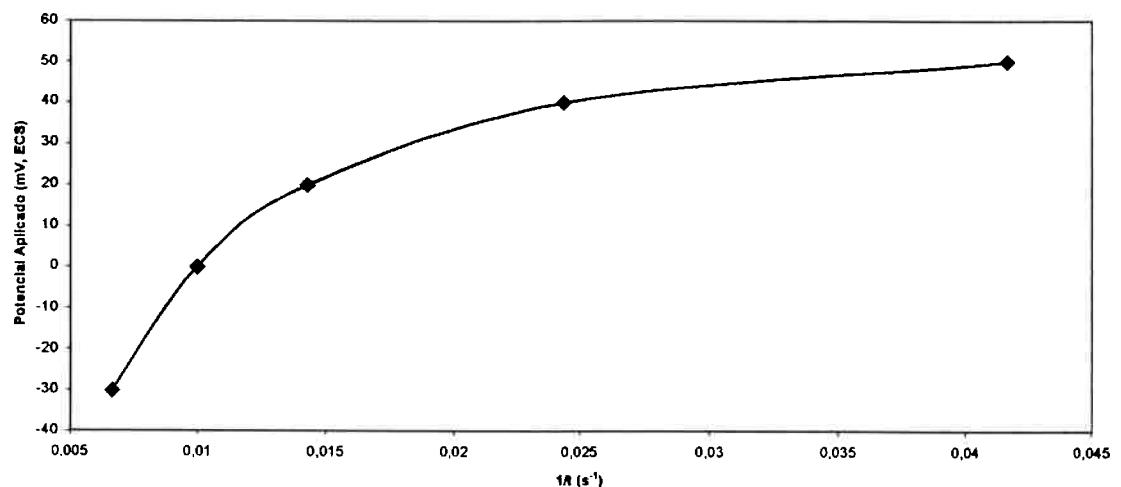


fig 23: gráfico Potencial aplicado vs o inverso do tempo de incubação

Análogo à situação do aço não solubilizado, o gráfico do $E_{ap}=f(1/t)$ (fig 23) também possui uma tendência logarítmica, e como a função logarítmica não tem domínio em zero, estudou-se outras aproximações (tabela 8).

Tabela 8: Análise matemática dos tempos de incubação para pites estáveis.

Método	Função	R ²	Enp teórico (mV,ECS)
Regressão linear em todo o intervalo	Eap = 1997,2*(1/t) - 22,75	0,7720	- 22,75
Regressão linear no intervalo [-30,20]	Eap = 0,0001*(1/t) + 0,0108	0,9654	0,01
Regressão linear no intervalo [20,50]	Eap = 0,0009*(1/t) - 0,0046	0,8887	-0,01
Aproximação logarítmica, e $1/t = 10^{-5}$	Eap=43,006*Ln(1/t)+194,52	0,9394	-300,60

Apesar do gráfico $Eap=f(1/t)$ (fig 23) ter uma tendência logarítmica, o resultado mais confiável para o potencial de nucleação é dado pela regressão linear no intervalo [-30,20]. E o resultado obtido pela aproximação logarítmica deve ser descartado, pois o potencial de -300 mV,ECS equivale ao potencial de corrosão.

4 Discussão

4.1 Forma da curva no método potenciodinâmico

A curva obtida possui trechos bem característicos que são: passivo, com oscilação, e reversão (figura 5, 10, 11, 12 e 13).

- Passivo – no aço não solubilizado este trecho vai desde o potencial de corrosão até aproximadamente -100 mV,ECS, já para o aço solubilizado este trecho vai desde o potencial de corrosão até aproximadamente -150 mV,ECS.
- Com oscilação - este trecho caracteriza-se pela oscilação da densidade de corrente que vai de E_{np} , quando a densidade de corrente aumenta continuamente, até atingir a densidade de corrente de reversão (10^{-3} A/cm 2). Ao analisar este trecho em ambos os casos suspeita-se da presença de pites instáveis que serão evidenciados pelo método potencioscópico.
- De reversão – após a densidade de corrente atingir o valor de reversão o potencial começa a diminuir, porém o pite cresce em região que antes ele tinha dificuldade para crescer (no sentido anódico). E o crescimento só irá parar no potencial de proteção.

4.2 Forma da curva no método potencioscópico

É possível observar três tipos de trechos nas curvas obtidas pelo método potencioscópico:

- Passivação: Ele se caracteriza pela queda de densidade de corrente em relação ao tempo. No aço não solubilizado este trecho está presente nos potenciais abaixo de 0 mV,ECS (fig 15, 16 e 17). No aço solubilizado este trecho está presente nos potenciais abaixo de 20 mV,ECS (fig 20, 21 e 22).
- Instável: neste trecho ocorrem os pites instáveis. Ele se caracteriza pela oscilação da densidade de corrente. No aço não solubilizado este trecho está presente nos potenciais de -40 a -10 mV,ECS (fig 15 e 16), onde fica evidenciado pites instáveis. Já para o aço solubilizado em nenhum potencial este

trecho esta presente, podendo-se concluir que não há pites instáveis no aço solubilizado.

- Estável: neste trecho nucleiam e crescem os pites estáveis. Neste trecho a densidade de corrente cresce em função do tempo. No aço não solubilizado este trecho está presente em todas as curvas de potenciais maiores que -50 mV,ECS (fig 16, 17 e 18). No solubilizado este trecho esta presente na curvas maiores que -40 mV,ECS (fig 22).

4.3 Exame da morfologia da corrosão

Após os ensaios, observou-se a superfície de todos os corpos de provas em microscópio óptico. Para potenciais maiores que -50 mV,ECS, no caso do aço não solubilizado e maior que -40 mV,ECS para o caso do aço solubilizado, todos os corpos de prova apresentaram pites. Sendo que a concentração de pite variou tanto com o tempo do ensaio como com o potencial aplicado no método potenciotáctico.

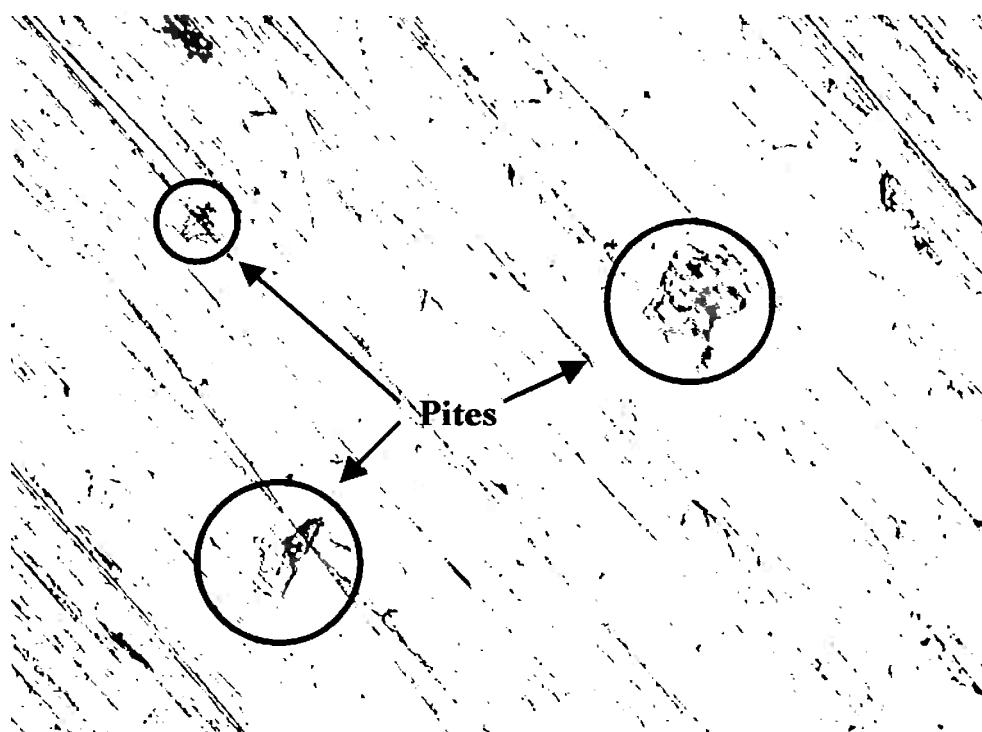


Fig 24: Aspecto da superfície após ensaio potenciodinâmico no aço não solubilizado. Aumento: 200x

Percebe-se que nos pites, principalmente no maior, que a imagem aparece desfocada. Isto indica que os pites apresentam uma morfologia de buracos com profundidade maior que a profundidade de foco do microscópio. Os pites do aço solubilizado apresentem a mesma morfologia dos pites do aço não solubilizado.

4.4 Comparação entre os dois métodos

No método potencioscópico em ambos casos, foram medidos os tempos de incubação e tentou-se correlacionar uma função $E_{ap} \propto 1/t$. Porém todas as funções calculadas não apresentam uma boa correlação (tabela 6 e 8).

Para o aço não solubilizado todos os valores de potencial de nucleação obtidos pela do método potencioscópico (tabela 6) são menores do que o valor medido no método potenciodinâmico (tabela 3). Já para o aço solubilizado, o resultado obtido pelo método potencioscópico, em qualquer correlação matemática (tabela 8), é igual ao método potenciodinâmico (tabela 4) dentro do erro deste método.

Tabela 9: Valores encontrados pelos dois métodos potenciodinâmico (PD) e potencioscópico (PS) para o aço não solubilizado

Método	E_{ap} (mV, ECS)
PD	99 ± 31
PS Regressão linear em todo o intervalo	-6
PS Regressão linear no intervalo [-40,0]	-41
PS Regressão linear no intervalo [0,60]	8
PS Aproximação logarítmica, e $1/t = 10^{-5}$	-74

Tabela 10: Valores encontrados pelos dois métodos potenciodinâmico (PD) e potencistático (PS) para o aço solubilizado

Método	Enp (mV, ECS)
PD	-43 ± 64
PS Regressão linear em todo o intervalo	- 23
PS Regressão linear no intervalo [-40,0]	0
PS Regressão linear no intervalo [0,60]	0

O aço solubilizado é menos resistente do que o não solubilizado, devido a apresentar regiões pobre em cromo. O inicio do processo de formação de pite no aço solubilizado ocorre em potenciais mais baixos e já estabiliza o pite.

No caso do aço não solubilizado há muita interface carboneto/ferrita (fig 5), e pouca região pobre em cromo, que são mais prejudiciais a formação de pite do que a presença destas interfaces. O aumento de grão de sensitização contribui para a formação de pites estáveis que é o caso do aço solubilizado e o aumento de interfaces contribui para a formação de pites instáveis que é o caso do aço não solubilizado.

Suspeita-se que a diferença de potenciais de nucleação do aço não solubilizado obtidos nos dois métodos (tabela 9) é devido à formação dos pites instáveis, sendo que no método potenciodinâmico o aço não tem tempo de interagir com a solução nos potenciais baixos, pois o potencial varia rapidamente em função do tempo.

O método potencistático é um método que trabalha com mais segurança para o usuário do aço. Sua desvantagem está no fato dele ser um método experimental bem mais elaborado e, portanto, mais longo do que o método potenciodinâmico.

O método potenciodinâmico pode ser utilizado para comparar materiais, mas para quantificar com precisão o valor do potencial de pite, o método potencistático é mais recomendável.

4.5 Comparação com outros aços

A tabela 11 mostra os resultados obtidos no aço estudado e nos aços estudados por Pulino⁽¹²⁾.

Tabela 11: Valores dos Enp, Epp e Ecorr dos aços austeníticos e do aço ferrítico pelo método potenciodinâmico, todos os valores estão em mV,ECS

Aço	Ecorr	Epp2	Enp
430 não solubilizado (este trabalho)	-300 ± 38	-169 ± 78	99 ± 31
430 solubilizado (este trabalho)	-324 ± 19	-207 ± 56	-43 ± 64
304LL* ↓ S, ↓P, ↓Si	-306 ± 24	-12 ± 76	365 ± 32
304L ↓ C	-259 ± 35	30 ± 66	239 ± 35
316LL* presença de Mo	-199 ± 19	68 ± 129	545 ± 80

*o segundo L, significa que o aço possui uma maior pureza em relação a P e S.

Percebe-se que o aço ferrítico possui um potencial de nucleação de pite bem menor em relação aos aços austeníticos. Provavelmente isto se deve ao teor de carbono (principalmente) e teor de níquel (ausente no caso dos ferríticos). No caso do aço 316LL, a presença do molibdênio e os baixos teores de P e S contribuem para aumentar a nobreza do material.

5. Conclusões

(1) As oscilações presentes nas curvas potenciodinâmicas no aço não solubilizado são devido à formação de pites instáveis que foram evidenciados pelo método potenciestático. Ou seja, no aço não solubilizado podem ocorrer pites instáveis.

(2) Para o aço não solubilizado o potencial de nucleação medido pelo método potenciestático é menor que o potencial medido pelo método potenciodinâmico. Para o aço solubilizado obtém o mesmo valor nos dois métodos.

(3) O tratamento de solubilização prejudica a resistência à corrosão por pite do aço UNS S 430000 porque houve a sensitização do material durante o resfriamento.

6. Referências Bibliográficas

1. SZKALARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston: NACE, 1986. Cap.19 p.398-399
2. PULINO, D. Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos por método potencioscópico, 1993 Teses (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. cap.1, p.4-6
3. ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. cap.1 p15-18
4. M. B. IVES, J. L. LUO. Microscopic Transport Processes During Pitting Corrosion. Florence, 1990. International Corrosion Congress. Vol. 3, 451p
5. PULINO, D. Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos por método potencioscópico, 1993 Teses (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. cap.2, p.47-48
6. PULINO D;ALONSO, N.. – Métodos Eletroquímicos de Avaliação da Susceptibilidade de um Material à Corrosão por Pite – BT/PMT 93/003 – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
7. PULINO D;ALONSO, N.. – Métodos Eletroquímicos de Avaliação da Susceptibilidade de um Material à Corrosão por Pite – BT/PMT 93/003 – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
8. ALONSO, N. Análise do método potencioscópico de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, 196p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. cap.1.2.2 p.12-14.
9. BERNSTEIN, I.; PECKNER, D. – Handbook of Stainless Steels – Santa Mônica:McGraw Hill, 1977, apêndice 1 p.A1-55
10. BABOIAN, R. – Corrosion Tests and Standards – Application and Interpretation. cap. 18 p.166-174
11. PULINO D;ALONSO, N.. – Métodos Eletroquímicos de Avaliação da Susceptibilidade de um Material à Corrosão por Pite – BT/PMT 93/003 – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

12. PULINO, D. Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos por método potencióstático, 1993 Teses (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. cap.4.2, p.7 –92